

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

**SZABADALMI
LEÍRÁS**
SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(22) Bejelentés napja: 1987.07.02. (21) 2999/87

(40) Közzététel napja: 1989.01.30.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.03.28.

(11) Lajstromszám:

199904 B

(51) Int. C⁹

C 22 C 35/00

C 22 C 19/07

H 01 F 1/00

(72) Feltalálók:

dr. Horváth István,
dr. Szipka Károly,
dr. Pataki Balázs,
Budapest, HU

(73) Szabadalmaz:

Vasipari Kutató és Fejlesztő Vállalat,
Budapest, HU

(54) Eljárás javított minőségű ritkaföldfém-kobalt alapú ötvözetporok
előállítására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás során, amikor az alapanyagot védőmoszférában megolvasztjuk és kokillába öntjük, majd lehűljük, végül 3-4 μ m szemcse nagyságú porrá őröljük, a találmány szerint az alapanyaghoz mikroötvözőként vanádiumot és magnéziumot adunk, együttesen legfeljebb 0,5 tömeg% mennyiségben és a megolvastított ötvözetet legfeljebb 20 mm vastagságú rétegben olyan lapos kokillába öntjük, amelynek falvastagsága legalább 20 mm. A mikroötvözőket célszerűen összesen legfeljebb 0,005 tömeg% mennyiségben adagoljuk és az olvadtokat a kokillába 10-20 mm vastagságú rétegben öntjük. Kokillaként lehet öntőívvas tepsit alkalmazni, amelynek falvastagsága célszerűen 20-40 mm. Adott esetben alapanyagként legalább részben gyártási hulladékból álló előötvözetet is fel lehet használni.

HU 199904 B

A leírás terjedelme: 4 oldal, abra nélküli

BEST AVAILABLE COPY

A találmány tárgya eljárás javított minőségű ritkaföldfém-kobalt alapú ötvöztetporok előállítására, elsősorban permanens mágnesek gyártásához, amelynek során az alapanyagot védőatmoszférában megolvasztjuk és kokillába öntjük, majd lehűtjük és 3–4 μm szemcse nagyságú porrá őröljük.

Ismeretes, hogy a ritkaföldfém-kobalt alapú mágnesek összetételét a Rf Co_5 , illetve $\text{Rf}_2\text{Co}_{17}$ képlettel lehet kifejezni, ahol Rf a ritkaföldfémeket vagy ritkaföldfémeket (Sm, Pr, Ce, Nd) jelöli. Az ilyen mágneseket porkohászati úton állítják elő, ahol a kiinduló ötvöztetporral szemben azigorú követelményeket támasztanak a kedvező mágneses tulajdonságok érdekében. Nevezetesen: fontos a kémiai összetétel betartása, a homogén mikrostruktúra és az alacsony oxigéntartalom, valamint az egyenletes, 3–4 μm körüli szemcse szerkezet.

A ritkaföldfém-kobalt mágneseket általában hagyományos porkohászati technológiával állítják elő. Ez a technológia sajátosságai, zsugorításból és temperálásból áll. Az irányított anizotrop mágnesek gyártásánál az ötvöztetpor 3980 kA/m-es erősségű mágneses térben irányítják, majd $2-6 \cdot 10^5 \text{ Pa/cm}^2$ fajlagos nyomással kézzel formára sajtolják. A zsugorítás 1080–1150 °C-on, a temperálás 850–950 °C-on nagy tisztaságú védőatmoszférában (argonban vagy hidrogénban) történik. A mágnes végleges formáját köszörüléssel, szételével adják meg.

A kiinduló ötvöztetpor vagy kalciothermikus redukcióval állítják elő fémoxidok és kalcium együttes izzáásával vagy fémekből olvasztással és ezt követő porítással (Herget, "Goldschmidt informiert" Nr. 35, 1975; Velicescu: Development and Production of rare earth-cobalt permanent magnet alloys, VI. Int. Workshop on Rare Earth Cobalt Permanent Magnets and their Application, Vienne, 1982, 341-355p).

A kalciothermikus redukcióval történő ötvöztetpor gyártás előnye a pontos kémiai összetétel és a homogén mikrostruktúra. Hátránya viszont, hogy a gyártás költséges és főként a viszonylag nagy (0,2–0,5%) oxigéntartalom, ami a mágneses tulajdonságokat jelentősen rontja. A GB 1 350 318 sz. Szabadalmi leírás (4. oldal, 100. sor) szerint például 0,5% oxigéntartalom az a kritikus határ, amin belül még a porokból megfelelő mágneses tulajdonságú mágnesek készíthetők. Optimálisnak azonban a rendkívül alacsony, legfeljebb 0,012% -os oxigén tartalom tekinthető.

A kalciothermikus reakcióval gyártott anyag ilyen értékeket nyújtva valóban nem lehet elérni, főként mert a ritkaföldfémek már szobahőmérsékleten is könnyen oxidálódnak. Ennek következtében a kalciothermikus ötvöztetporokkal az elméletileg elérhető 1,07 tesla remanens indukció helyett csupán 0,8–0,98 tesla érhető el, a polarizációs vagy belső koercitív erőnek pedig csupán 5–15%-t lehet biztosítani az elméleti maximumhoz képest. Mindez azt jelenti, hogy a mágnes energia szorzata 146–176 kJ/m³, míg az elméletihez képest, alacsony oxigéntartalom

mágnes energia szorzata 228 kJ/m³.

A kalciothermikus porokból előállított Sm-Co₂ mágnesek legfontosabb paramétereit tehát a következők:

$$(BH)_{\text{max}} = 146 - 176 \text{ kJ/m}^3$$

$$B_r = 0,85 - 0,9 \text{ T}$$

$$B^{\text{Hc}} = 640 - 720 \text{ kA/m}$$

Mint ahogy ezek az értékek nem túlságosan kedvezőek, kézenfekvőnek látszott, hogy hagyományos kohászati ötvöztetporokból állítsák elő a szükséges ötvöztetporokat. Meglepetés azonban az sem vezetett kielégítő eredményre, mint ahogy az így előállított ötvöztetporok kristallit mérete jelentősen meghaladta a 3–4 μm nagyságot, így a porok szemcséi interkristallin törési felületekkel rendelkeztek. Így módon tehát ideális, egyenletes kristallitokból álló, könnyen porítható és szegregációktól mentes ötvöztet előállítását nem sikerült előállítani (Velicescu: Development and Production of ... VI. Int. Workshop on Rare Earth-Cobalt PM, 1982, Vienna, 343. p).

További hátrányként jelentkezett, hogy az ilyen interkristallin törési felületekkel rendelkező porok zsugorítását a szokásos (a fentiekben megadott) hőmérséklettartományban 30–60 °C-al magasabb hőmérsékleten kellett végezni, ami durvakristályosodáshoz és ezáltal a mágneses tulajdonságok romlásához vezetett.

A ritkaföldfém-kobalt alapú ötvöztetporok hagyományos kohászati úton történő előállítása tehát nem váltotta be a hozzáfűzött reményeket.

A jelen találmánnyal ezért olyan eljárás kidolgozása volt a célunk, amely lehetővé teszi az ilyen ötvöztetporok hagyományos kohászati úton és a kalciothermikus redukcióval előállított porokénál jobb minőségű termék előállítását.

A kitűzött feladatot a találmány szerint úgy oldottuk meg, hogy az eljárás során, amikor az alapanyagot védőatmoszférában megolvasztjuk és kokillába öntjük, majd lehűtjük, végül 3–4 μm szemcse nagyságú porrá őröljük, a találmány szerint az alapanyaghoz mikroötvöztető vanádiumot és magnéziumot adunk, együttesen legfeljebb 0,5 tömeg% mennyiségben és a megolvasztott ötvöztet legfeljebb 20 mm vastagságú rétegben olyan lapos kokillába öntjük, amelynek falvastagsága legalább 20 mm.

Az eljárás során a mikroötvöztetőt célszerűen összesen legfeljebb 0,005 tömeg% mennyiségben adagoljuk és az olvadékat a kokillába 10–20 mm vastagságú rétegben öntjük. Kokillaként lehet öntőtrávs tepsi alkalmazni, amelynek falvastagsága célszerűen 20–40 mm.

Adott esetben alapanyagként legalább részben gyártási hulladékból álló előötvöztet is fel lehet használni.

Találmányunk alapja elsősorban az a felismerés, hogy mikroötvöztető alkalmazásával és kellően nagy hűtési sebesség biztosításával egyenletes apró kristallitokból álló, azonosan orientált, hibátlan és egy domén méretű kristallitokból álló ötvöztetpor állítható elő kohászati módszerekkel is. A nagy hűtési sebességet az anyagnak vékony rétegben vastagfalú kokillába történő öntésével lehet biztosítani.

A találmány szerinti eljárás során a fémek ötvöztetési vákuumindukciós olvasztókemencében végezzük.

A mágnesötvöztet előállításához 50 kg-os vákuumindukciós kemencére van szükség döngölt dolomit vagy nagy MgO tartalmú téglével. A kemence fűtőtekercsének szigetelnie kell lennie, mivel a ritkaföldfémek párolgása miatt a hideg behelyeken lecsapódó fémgőzök a tekercsben zárlatot hozhatnak létre.

Betétanyagként alkalmazott fémiszta lemezes vagy darabos kobaltot és legfeljebb 200 mm-es méretű ritkaföldfém botcsa felületét darabolás előtt drótkéfével fémisztra ketészítjük. Zsír és olajnyomokat perklórsvavas maratással távolítjuk el. A ritkaföldfémek vágását vízmentesen, védőszemüvegben kell végezni.

Az ily módon előkészített kobalt és ritkaföldfém darabokat jól összekeverve helyezzük a hideg téglébe. A kemence vákuumozása után 99,99%-os argon védőatmoszférában 500–800 mbar nyomáson végezzük a beolvasztást. Öntés előtt a betét hőmérsékletét 10–20 °C-al emeljük az olvadáspont fölé.

Az oxigéntartalom alacsony szinten tartása érdekében az adag beolvasztását viszonylag gyorsan: 10–30 perc alatt végezzük.

A mikroötvözők nemcsak az alacsony (kb. 0,01%) oxigéntartalmat biztosítják, hanem az egyenes, kisméretű, azonosan orientált kristályitokból álló szövetszerkezetet is.

A fenti mikroötvözők segítségével előállított ötvöztetporból készült mágnesek jellemzői mindezek hatására lényegesen felülmúlják az eddigi mágnesek jellemzőit.

A találmány további részleteit kiviteli példák segítségével ismertetjük.

1. Példa

Mágnesanyag előállításához fém szamáriumot és kobaltot 37,3% arányban vákuum-indukciós kemencébe argon védőatmoszférában megolvastítottunk. Mikroötvözőként 0,0025 tömeg% vanádiumot és 0,0025 tömeg% magnéziumot alkalmaztunk, összesen 0,005 tömeg% mennyiségben.

Az adag beolvasztását 15 perc alatt, az öntést 10–20 °C-al az olvadáspontnál magasabb hőmérsékletre végeztük. Kokillaként 40 mm falvastagságú öntővas tepsit használtunk, amelybe az anyagot 10 mm vastag rétegben öntöttük. Az öntecs oxigéntartalma rendkívül alacsony, 0,006 tömeg% lett.

Az öntecset először pofás törőn, majd dezintegrátorban és Jet malomban 3–4 µm-os szemcse nagyságra őröltük. A porból 4.10³ Pa/cm² fajlagos nyomással tömböket sajtoltunk, amelyeket 1100 °C-on 2 óráig hőntartással zsugorítottunk és 890 °C-on 14 óráig temperáltuk.

Az így nyert mágnes jellemzői a következők lettek:

$$\begin{aligned}(BH)_{\max} &= 216 \text{ kJ/m}^3 \\ B_r &= 1 \text{ T} \\ B^H_c &= 800 \text{ kA/m}\end{aligned}$$

2. Példa

Az 1. példában leírt összetételű mágnes mikroötvözők nélkül készítettük el.

A feldolgozás technológiája azonos volt az 1. példában leírtakkal, a zsugorítást azonban 1120 °C hőmérsékleten kellett végezni, mert a por szemcséi nagyobbak voltak, mint egy domain, így interkristallin törési felületek jöttek létre. Az oxigéntartalom 0,3 tömeg% volt.

Az így nyert mágnes jellemzői a következők lettek:

$$\begin{aligned}(BH)_{\max} &= 146 \text{ kJ/m}^3 \\ B_r &= 0,85 \text{ T} \\ B^H_c &= 640 \text{ kA/m}\end{aligned}$$

Látható, hogy ebben az esetben a mágneses értékek lényegesen kedvezőtlenebbek, mint az 1. példa szerint.

3. Példa

Az 1. példában leírt összetételű ötvöztet 0,2 tömeg% Mg és 0,2 tömeg% V mikroötvözőkkel készítettük el. A feldolgozás technológiája azonos volt az 1. példában leírtakkal, attól eltekintve, hogy az alapanyag 10%-át gyártási hulladékból állítottuk össze és 25 mm falvastagságú kokillát használtunk. Az öntött réteg vastagsága 20 mm volt. Az így nyert mágnes jellemzői a következők:

$$\begin{aligned}(BH)_{\max} &= 176 \text{ kJ/m}^3 \\ B_r &= 0,9 \text{ T} \\ B^H_c &= 720 \text{ kA/m}\end{aligned}$$

Látható, hogy az eredmények kedvezőbbek a mikroötvözők nélküli, a 2. példában bemutatott adatoknál, de nem érik el az 1. példában elért értéket.

4. Példa

A (Sm_{0,45}Pr_{0,55})Co₂ összetételű adag előállításához 12 tömeg% Pr, 23,9 tömeg% Sm-t és a maradékban kobaltot használtunk. Mikroötvözőként 0,0025 tömeg% V és 0,0025 tömeg% Mg-t alkalmaztunk. A technológia azonos volt az 1. példában leírtakkal. Az így nyert mágnes jellemzői a következők:

$$\begin{aligned}(BH)_{\max} &= 200 \text{ kJ/m}^3 \\ B_r &= 1 \text{ T} \\ B^H_c &= 760 \text{ kA/m}\end{aligned}$$

A bemutatott példákban látható, hogy a találmány szerinti eljárással készített mágnesek jellemzői lényegesen kedvezőbbek a kalciumtermikus eljárással készült porból nyerhető mágnesekénél és megközelítik az elméletileg elérhető értéket. Az eljárás ugyanakkor egyszerűbb a hagyományos megoldásnál, nem igényel különleges berendezéseket és költséges technológiai lépéseket.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás javított minőségű ritkaföldfém-kobalt alapú ötvöztetporok előállítására, elsősorban permanens mágnesek gyártásához, amelynek során az alapanyagot védőatmoszférában megolvastítjuk és kokillába öntjük, majd leőröljük és

3-4 μ m szemcse nagyságú porrá őröljük, *azzal jellemelve*, hogy az alapanyaghoz mikroötvöztőként V-ot és Mg-ot adunk együttesen legfeljebb 0,5 tömeg% mennyiségben és a megolvasztott ötvözteteket legfeljebb 20 mm vastagságú rétegben legalább 20 mm falvastagságú lapos kokillába öntjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemelve*, hogy a mikroötvöztőket összesen 0,005 tömeg% mennyiségben adagoljuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemelve*, hogy az olvadékat a kokillába 10-20 mm vastagságú rétegben öntjük.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemelve*, hogy 20-40 mm falvastagságú kokillát alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemelve*, hogy kokillaként öntőtvás tepsi-t alkalmazunk.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemelve*, hogy az alapanyag megolvasztását 10-30 perc alatt végezzük.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemelve*, hogy alapanyagként legalább részben gyártási hulladékból álló előötvöztet alkalmazunk.